

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Bruno LOKIETEK, et al.

Serial No.: Not yet assigned  
 (National phase USA of International  
 Patent Application PCT No. FR00/001504  
 filed May 31, 2000; Claiming Priority of  
 French Appln. No. FR 99 07086, filed June 4, 1999)

Filed: (on even date herewith)

For: **COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING PLANE  
 STRUCTURES IN PARTICULAR OF PAPER OR BOARD****CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Assistant Commissioner for Patents  
 Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

A formal claim for the benefit of priority of the filing date of June 4, 1999 of prior French Patent Application No. FR 99 07086, referred to in the Declaration and Power of Attorney document as required by 37 C.F.R. 1.63, is hereby requested for the above-identified application.

Acknowledgment of this Claim of Priority by the Examiner and/or the Office in the next official communication mailed from the U.S. Patent and Trademark Office, is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Bruno LOKIETEK, et al.

Dec. 3, 2001  
Date

By:

  
 Michael O. Sturm  
 Reg. No. 26,078

HENDERSON & STURM LLP  
 206 Sixth Avenue, Suite 1213  
 Des Moines, Iowa 50309-4076  
 Telephone: (202) 296-3854  
 Telefax: (202) 223-9606

**EXPRESS MAIL CERTIFICATE**  
No. EL219225955US

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the U.S. Postal Service using "Express Mail-Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 and addressed to the Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on 12-03-01

Kenyon Counsel





50

FR 00/01504

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 MAI 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

SIEGE  
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

[REDACTED]

[REDACTED]

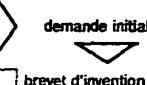
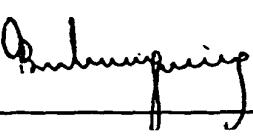
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES	4 JUIN 1999	1	NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	9907086	Cabinet PLASSERAUD		
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT	75 INPI PARIS	84, rue d'Amsterdam		
DATE DE DÉPÔT	04 JUIN 1999	F-75440 PARIS CEDEX 09		
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle		n°du pouvoir permanent références du correspondant téléphone		
<input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen		 <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		
Établissement du rapport de recherche		<input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat		
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance		<input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non		
Titre de l'invention (200 caractères maximum)				
Composition et procédé pour la fabrication de structures planes, en particulier du papier ou du carton.				
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN		code APE-NAF		
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination				
ROQUETTE FRERES				
Forme juridique				
Société Anonyme				
Nationalité (s)		FRANCAISE		
Adresse (s) complète (s)		Pays		
62136 DESTREM		FRANCE		
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>				
4. INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée				
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission				
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTIÉRIEURE				
pays d'origine		numéro	date de dépôt	nature de la demande
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°		date	n°	date
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION	SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI	
Didier BOULINGUIEZ CPI n° 92 1035				

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR  
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

## DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 07086

N/Ref. : DBo/PDe

**TITRE DE L'INVENTION:** Composition et procédé pour la fabrication de structures planes, en particulier du papier ou du carton.

La titulaire, Société ROQUETTE FRERES S.A., représentée par :

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)      CABINET PLASSERAUD  
                                  84, rue d'Amsterdam  
                                  F-75440 PARIS CEDEX 09

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1) LOKIETEK Bruno  
    1, rue Lamartine  
    F-62670 MAZINGARBE

2) LEEFER Pierre

F-59660 MERVILLE

3) DONDEYNE Marcel  
    29, rue des Planquettes  
    F-62232 HINGES

4) MERLE DU BOURG Régis  
    2, Place Massenet  
    F-59110 LA MADELEINE

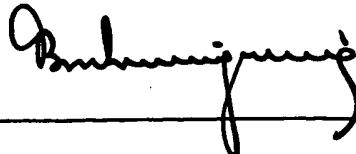
5) DADRET Marika  
    2, rue de la Chapelle  
    F-59840 LOMPRET

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Paris, le 17 novembre 1999

Didier BOULINGUIEZ  
CPI n° 92 1035



COMPOSITION ET PROCEDE POUR LA FABRICATION DE STRUCTURES  
PLANES, EN PARTICULIER DU PAPIER OU DU CARTON

5 L'invention a pour objet une nouvelle composition pour la fabrication de structures planes, les termes "structures planes" désignant dans ce qui suit toute structure, déjà plane ou devant être aplanie, fibreuse ou non fibreuse, de composition, caractéristiques (résistance, 10 souplesse,...), dimensions et épaisseur variables.

Cette définition inclut les structures planes, en particulier les feuilles, à base de fibres cellulosiques, recyclées ou non - matière première la plus fréquemment utilisée dans l'industrie du papier et du carton - mais 15 également à base, entre autres :

- de fibres naturelles autres que les fibres cellulosiques telles que certaines fibres textile,
- de fibres synthétiques telles que les fibres de polyamides, de polyesters et de résines polyacryliques,
- 20 - de fibres minérales telles que les fibres d'amiante, de céramique et de verre,
- de toutes combinaisons des fibres précitées.

La composition selon l'invention est applicable, entre autres, aux papiers et cartons pour l'emballage et le 25 conditionnement, par exemple aux papiers cannelure et couverture pour ondulé, au carton ondulé et aux papiers souples de type kraft, ainsi qu'aux papiers à usage graphique.

Elle est également applicable à des structures planes 30 généralement plus épaisses que des feuilles telles que des plaques ou lattes à base de bois, de carton, de papier et/ou de fibres minérales ou des films à base de matières

synthétiques comme le polyéthylène ainsi que des nappes de fils d'origine naturelle ou synthétique.

La présente invention vise également un nouveau procédé de fabrication de structures planes, en particulier 5 du papier ou du carton, mettant en oeuvre ladite composition.

Le terme " fabrication " doit ici être entendu comme comprenant aussi bien tout traitement interne ou " en masse " selon lequel ladite composition est répartie 10 totalement ou majoritairement dans la masse constitutive de la structure plane résultante, que tout traitement externe, en particulier tout surfaçage, encollage, contrecollage, couchage ou enduction, selon lequel ladite composition est totalement ou majoritairement appliquée ou retenue sur 15 l'une, au moins, des deux faces de la structure plane résultante.

Le traitement interne et/ou externe peut par ailleurs 20 résulter de :

- la flocculation de fibres, par exemple de céramique, 25 au sein et/ou en surface de la structure plane suite à la mise en œuvre de ladite composition, ou

- la pulvérisation de ladite composition en surface de la structure plane, celle-ci pouvant ensuite être mise 25 en contact avec au moins une autre structure plane en vue de préparer une structure multicouches, ou

- l'utilisation de ladite composition pour stabiliser des émulsions d'agents de collage, par exemple à base de produits connus sous les abréviations de " ASA " ou " AKD ", ou

30 - l'utilisation de ladite composition pour préparer des adhésifs pour carton ondulé.

Dans le domaine papetier, les besoins de rentabilité économique font que l'on assiste de plus en plus à :

- l'utilisation de pâtes issues de fibres cellulosiques de récupération ("FCR") et à la détérioration de la qualité de ces FCR en raison du nombre toujours croissant de recyclages de "vieux papiers", et

5 - la fermeture systématique des circuits et donc à l'enrichissement des eaux de fabrication en matières en suspension ou solubles, organiques et minérales, et notamment en espèces anioniques, communément appelées "anionic trash" qui perturbent la fixation de l'amidon cationique sur la fibre.

10 Ces phénomènes se traduisent par une baisse inéluctable de l'efficacité des amidons, notamment cationiques, et de la solidité des papiers ainsi que par une augmentation quasi-systématique des besoins d'épuration 15 des eaux d'égouttage des machines à papier ou "eaux sous toile".

Pour pallier ces problèmes, il a été préconisé de faire appel à des amidons amphotères, à savoir contenant à la fois des groupements cationiques et anioniques comme 20 décrit dans les brevets FR 2.289.674 ou EP 257.338. Cependant, la complexité et le coût de préparation de ces amidons, leurs performances insuffisantes et/ou leurs potentialités d'application limitées, en réduisent l'intérêt industriel.

25 Il a également été exploité des techniques dites "duales" par lesquelles on introduit successivement, dans un ordre quelconque, un polymère cationique et un composé anionique d'origine minérale ou organique. Une telle technique mettant en œuvre de manière obligatoirement 30 séparée un amidon cationique et un amidon anionique est notamment décrite dans le brevet EP 282.415 au nom de la Demanderesse. Ce procédé permet une bonne fixation des amidons mais a pour principal inconvénient d'imposer en

pratique l'installation de deux unités de cuisson, l'une pour solubiliser l'amidon cationique, l'autre pour solubiliser l'amidon anionique. En outre, la quantité totale d'amidons fixés à la cellulose n'est pas toujours suffisante pour conférer au papier les caractéristiques physiques souhaitées.

Par ailleurs, la technique duale utilisant un dérivé silicique comme composant anionique (brevet EP 41.056) a dû être perfectionnée au cours du temps en vue de répondre aux exigences (techniques, économiques et/ou réglementaires) toujours plus pressantes auxquelles sont confrontées les papeteries. Ces perfectionnements, décrits par exemple dans les brevets EP 349.366 et EP 490.425, améliorent généralement la rétention des charges et des fibres. Ils sont cependant complexes et ne permettent pas toujours d'augmenter ou de rendre acceptables les caractéristiques [de base du papier, notamment lorsque celui-ci a été fabriqué dans des conditions difficiles (taux élevé de fer et/ou circuit très fermé)].

C'est pourquoi on applique généralement un traitement de surface à l'une au moins des deux faces d'un tel papier, en vue d'accroître la proportion d'amidon, natif ou modifié, entrant dans la constitution du produit fini.

Cependant, cette opération de surfaçage entraîne un surcoût lié à l'équipement et à l'opération supplémentaire de séchage qu'il induit ainsi qu'une diminution très importante (généralement 15 à 25 %) de la vitesse des machines et donc de leur productivité.

Récemment, il a été proposé par le brevet JP 08296193-A de mettre en œuvre au sein de la suspension fibreuse un " complexe polyionique d'amidon amphotère ". Ce procédé permettrait de préparer des cartons offrant des propriétés améliorées de désagrégation et d'aptitude au

contrecollage et ce, sans nuire à la bonne marche des machines à papier. Il apparaît cependant que pour obtenir des complexes dispersibles et uniformes, et donc véritablement efficaces 1) le pH de la suspension aqueuse 5 d'amidons cationique et anionique doit obligatoirement être ajusté entre pH 3 et 6, de préférence entre pH 4 et 5 par ajout d'acide minéral ou organique et 2) la suspension acidifiée ainsi obtenue doit obligatoirement être gélatinisée sur un cuiseur fonctionnant en continu. Pour 10 éviter ou diminuer les propriétés flocculantes du complexe, il est également conseillé de limiter le degré de substitution (" DS ") de l'amidon anionique à une valeur au plus égale à 0,05.

En suite de quoi, le procédé préconisé est compliqué 15 de mise en œuvre, notamment en vue d'obtenir les complexes souhaités.

Il a désormais été trouvé qu'il était possible d'améliorer la performance d'un tel procédé et ce, tout en le rendant plus simple et, en particulier, sans rendre 20 obligatoire l'étape précitée d'ajustement du pH de la suspension d'amidons, avant cuissage.

La Société Demanderesse a notamment constaté qu'en sélectionnant soigneusement la nature de la matière amylose anionique utilisée dans un tel procédé, il était 25 possible d'améliorer encore la fixation des amidons et/ou la rétention des fibres et charges au sein de la structure plane résultante ainsi que les caractéristiques physiques de cette structure. Ceci, sans devoir impérativement mettre en œuvre les conditions de pH et de cuisson rendues 30 nécessaires par les enseignements du brevet JP 08296193-A précité.

De manière plus précise, la présente invention a pour objet une nouvelle composition pour la fabrication de

structures planes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une matière amylacee cationique et au moins une matière amylacee sulfonée.

Par " matière amylacee " au sens de la présente invention, on entend notamment les amidons, d'origine naturelle ou hybride, y compris ceux issus de mutations ou manipulations génétiques. Ces amidons natifs peuvent notamment être issus de pomme de terre, de pomme de terre à haute teneur en amylopectine (pomme de terre waxy), de maïs, de blé, de maïs à haute teneur en amylose, de riz, de pois ou de manioc, des coupes ou fractions qui peuvent être faites ou obtenues telles que l'amylose, l'amylopectine, les coupes granulométriques connues de l'homme de l'art sous les vocables d'amidon de blé " A " et amidon de blé " B ", et les mélanges quelconques d'au moins deux quelconques des produits susmentionnés, par exemple un

Les matières amyloacées peuvent également consister en des farines ou autres mélanges contenant amidon(s) et protéine(s) végétale(s), le composant "amidon(s)" étant majoritaire.

Par "matière amylose" on entend également, en particulier, les amidons susdéscrits qui ont subi l'une au moins des opérations de fluidification, notamment chimique et/ou enzymatique, de prégélatinisation ou de solubilisation, notamment thermique et/ou chimique. Ainsi toute matière amylose, fluidifiée ou non, contenue dans la composition selon l'invention peut se trouver à l'état granulaire non gonflé (amidon cru), à l'état granulaire à différents stades de gonflement (amidon prégélatinisé) et/ou à l'état solubilisé.

Les matières amyloacées cationiques utilisables selon l'invention peuvent avoir été obtenues par n'importe lequel

des procédés connus de cationisation en milieu aqueux, en milieu solvant ou en phase sèche dès lors que ce procédé permet à un ou plusieurs groupement(s) azoté(s) de nature électropositive de se fixer sur une matière amylacée. Ces 5 groupements azotés peuvent notamment renfermer un atome d'azote tertiaire ou quaternaire. Le taux d'azote fixé présenté par ces matières amylacées cationiques peut se situer dans une large gamme, en particulier entre 0,1 et 3 % environ. Selon une variante de l'invention, ce taux 10 d'azote fixé et au moins égal à 0,5 %, de préférence compris entre 0,6 et 2 %, ces pourcentages étant exprimés en poids d'azote par rapport au poids sec de la matière amylacée cationique.

Les matières amylacées anioniques sélectionnées selon 15 l'invention peuvent avoir été obtenues par n'importe lequel des procédés connus, en une ou plusieurs étapes, de sulfonation et notamment de préparation d'amidons sulfocarboxylés, sulfoalcoylés ou sulfoalcénylés.

De tels procédés sont décrits dans les brevets 20 US 2,825,727, US 4,379,919 et US 4,387,221.

La partie carboxylique du groupement sulfocarboxylé fixé, en un ou plusieurs endroits, sur la matière amylacée peut avoir été générée par mise en œuvre de l'un quelconque des anhydrides, saturés ou insaturés, décrits dans ces 25 brevets ou dans les brevets précédents US 2,461,139 ou US 2,668,156. A titre d'exemples, il peut s'agir des anhydrides acétique, propionique, butyrique, succinique, maléïque, phthalique, glutarique, itaconique, citraconique, adipique, azélaïque, crotonique ou méthacrylique.

30 La partie sulfonée du groupement peut notamment avoir été générée par mise en œuvre d'un bisulfite, par exemple de sodium, potassium ou ammonium.

Par ailleurs, le groupement sulfoné peut avoir été générée en une seule étape par mise en œuvre, en particulier, soit d'un acide sulfonique soit d'un anhydride sulfocarboxylique comme décrit dans les brevets 5 US 2,825,727, US 4,379,919 et US 4,387,221 précités.

Un groupement sulfocarboxylé peut notamment porter également un groupement alcoyle ou alcényle (brevet US 4,387,221) ou un second groupement sulfoné (brevet US 4,379,919).

10 De manière avantageuse, la matière amylacée sulfonée contenue dans la composition selon l'invention est choisie parmi les amidons monosulfocarboxylés et disulfocarboxylés.

La Société Demanderesse a trouvé qu'un tel amidon, par exemple un monosulfosuccinate d'amidon, associé en 15 mélange avec un amidon cationique, permettait d'atteindre des performances papetières supérieures à celles observées, [dans les mêmes conditions avec d'autres amidons anioniques tels qu'un amidon carboxylé non sulfone ou un amidon phosphaté.]

20 Le DS en groupements sulfonés de la matière amylacée sulfonée peut être compris dans une très large gamme de valeurs, par exemple entre 0,005 et 0,5 environ, en particulier entre 0,01 et 0,3. On peut, par exemple, utiliser un monosulfocarboxylate d'amidon présentant un DS 25 compris entre 0,02 et 0,2.

Selon une autre variante, la composition selon l'invention présente un ratio pondéral entre matière(s) amylacée(s) cationique(s) d'une part et matière(s) amylacée(s) sulfonée(s) d'autre part (sec/sec), compris 30 entre 10/1 et 1/10, de préférence compris entre 10/1 et 1/5, et plus préférentiellement encore entre 5/1 et 1/4. Ce ratio peut, par exemple, se situer entre 3/1 et 1/3.

La composition selon l'invention peut être exclusivement constituée d'au moins une matière amylacée cationique et d'au moins une matière amylacée sulfonée.

Elle peut contenir de l'eau autre que l'eau naturellement présente dans toute matière amylacée et/ou au moins un autre composant, de préférence choisi parmi les agents de collage, les composés siliciques, les composés d'aluminium, les agents alcalins, les agents de rhéologie, les agents tensio-actifs et les agents bactéricides.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un mélange solide, de préférence pulvérulent, contenant au moins une matière amylacée cationique granulaire et au moins une matière amylacée sulfonée granulaire.

Selon une variante, ces matières amylacées granulaires se présentent chacune sous la forme exclusive ou majoritaire de granules à l'état cru, i.e non gonflés.

Selon une autre variante, l'une au moins de ces matières amylacées granulaires se présente sous la forme exclusive ou majoritaire de granules pré-gélatinisés, i.e présentant un ou plusieurs stades de gonflement.

Les mélanges solides précités peuvent être utilisés en l'état pour certaines applications. Cependant, dans la majorité des cas et en particulier lorsque chacune des matières amylacées se trouve à l'état cru, ces mélanges sont mis en suspension dans un liquide, de préférence de l'eau, en vue de préparer des suspensions ou "lait" présentant une matière sèche ("MS") variable selon les traitements ultérieurs et applications finales envisagé(e)s. La MS peut être inférieure à 15 % lorsque le lait est destiné à être cuit puis utilisé en traitement interne du papier ou en pulvérisation. Dans ce dernier cas, des MS supérieures ou égales à 15 % sont également

envisageables. La MS peut être (beaucoup) plus élevée (de l'ordre de 20 %, voire 44 %) lorsque le lait est destiné à la préparation d'adhésifs pour carton ondulé.

Les suspensions susdécrites peuvent également 5 résulter du mélange, entre autres, d'un lait d'amidon cationique et d'un lait d'amidon sulfoné.

En suite de quoi, la présente invention a notamment pour objet une composition pour la fabrication de surfaces planes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la 10 forme d'un mélange solide, de préférence pulvérulent, ou d'une suspension, de préférence aqueuse, contenant au moins une matière amylacée cationique granulaire et au moins une matière amylacée sulfonée granulaire.

De telles formes liquides ou solides peuvent ensuite 15 subir, directement ou non, au moins un traitement apte à gélatiniser ou solubiliser, en tout ou partie, les matières amylacées. celles- [redacted] Il peut s'agir en particulier d'un traitement de cuisson qui, à l'inverse des enseignements du brevet JP 08296193-A précité, peut être 20 réalisé aussi bien sur un cuiseur discontinu, par exemple de type " cuve ouverte ", que sur un cuiseur de type " jet-cooker " fonctionnant en continu.

La solubilisation ou gélatinisation au moins 25 partielle des matières amylacées peut également associer un traitement thermique à un traitement chimique, par exemple une alcalinisation du milieu par la soude caustique.

Les compositions résultantes se présentent sous forme de solutions ou " colles " amylacées, lesquelles peuvent ou non encore contenir, y compris de façon majoritaire, des 30 structures granulaires d'amidon cru ou à un stade quelconque de gonflement. De telles colles sont préférentiellement aqueuses et peuvent présenter une MS très variable. Celle-ci peut être inférieure ou égale à

10 %, par exemple de l'ordre de 0,5 à 5 %, lorsque la colle est destinée au traitement interne du papier ou de l'ordre de 6 à 10 % quand elle est destinée au surfacage simple, i.e en l'absence de charges ou pigments. Elle peut être 5 largement supérieure à 10 %, y compris se situer entre 20 et 60 %, pour des applications particulières en surfacage ou pour le carton ondulé.

Les colles susdéescriptes peuvent également résulter du mélange, entre autres, d'une colle de matière amylacée 10 cationique et d'une colle de matière amylacée sulfonée.

On préfère cependant que ces deux matières amylacées soient mises en présence l'une de l'autre au plus tard lors de l'opération de solubilisation permettant la préparation de la colle, de préférence avant ladite opération.

15 La Société Demanderesse a notamment observé que la présence puis la cuisson simultanées des deux matières amylacées au sein d'une même composition donnait généralement lieu à la formation puis à la floculation et la précipitation, au moins partielle, de structures 20 insolubles pouvant être considérées comme des complexes associant ces deux matières.

Les complexes floculés/précipités peuvent être récupérés et éventuellement séchés, et constituer en tant que tels une composition selon l'invention.

25 De façon surprenante et inattendue et contrairement aux enseignements du brevet JP 08296193-A, il a été trouvé que :

- d'une part, la charge ionique et la solubilité de la colle floculée ne dépendaient pas ou dépendaient que 30 dans une faible mesure du pH initial du lait soumis à cuisson ou du pH de la colle résultante, et

- d'autre part, la présence d'importantes structures floculées et précipitées ne détériorait pas, voire améliorait, les performances de la colle résultante.

5 Selon une variante, la composition selon l'invention se présente donc sous la forme d'une colle, de préférence aqueuse, caractérisée en ce qu'elle contient des structures amylacées non solubilisées, en particulier des structures granulaires, gonflées ou non, et/ou des complexes associant la matière amylacée cationique et la matière amylacée 10 sulfonée.

La Société Demanderesse a par ailleurs observé que l'efficacité d'une composition selon l'invention pouvait être améliorée dès lors que l'une au moins des matières amylacées cationique(s) et sulfonée(s) était constituée 15 d'amidon de céréale, en particulier d'amidon de maïs.

Dans le cadre de l'invention, on peut faire appel [avantageusement, par exemple, 1) à une association entre un sulfosuccinate d'amidon de maïs et soit une fécule de pomme de terre cationique soit un mélange cationique entre une 20 fécule de pomme de terre et un amidon de maïs cationiques ou 2) à une association entre un sulfosuccinate de fécule de pomme de terre et soit un amidon de maïs cationique soit un mélange cationique tel que précité.]

En suite de quoi, on dispose désormais d'un nouveau 25 moyen, simple et efficace, de fabrication de structures planes, en particulier du papier, du carton ou de films, ce moyen étant apte à conférer auxdites structures des caractéristiques physiques répondant aux exigences de la pratique actuelle, voire dépassant ces exigences.

30 Ce moyen est particulièrement bien adapté, en particulier, au traitement interne de structures planes, notamment du papier et permet l'introduction avantageuse, en une ou plusieurs fois, de taux élevés de matières

amylacées au sein de la masse constitutive desdites structures au cours de leur formation. Ces taux de mise en œuvre se situent préférentiellement entre 2 % et 12 % environ, ces pourcentages étant exprimés en poids sec total  
5 de matières amylacées cationique(s) et sulfonée(s) sur le poids sec de la masse constitutive de la structure. Cette mise en œuvre au sein du papier peut, comme indiqué, résulter de l'introduction, en une ou plusieurs fois, d'une composition selon l'invention en particulier en un ou  
10 plusieurs points de la machine à papier.

La présente invention va être décrite de façon encore plus détaillée à l'aide des exemples qui suivent et qui ne sont aucunement limitatifs.

EXAMPLE 1 :

15 Dans le cadre de cet exemple, représentatif de conditions difficiles de préparation de papier (pâte à base de 100 % de vieux papiers), on étudie l'intérêt de compositions selon l'invention pour le traitement interne du papier, i.e comme additifs "de masse".

20 L'une des compositions selon l'invention se présente initialement sous la forme d'un mélange solide pulvérulent constitué de 75 %, en poids, d'une féculle de pomme de terre cationique présentant un taux d'azote fixé de 0,6 % environ et de 25 %, en poids, d'une féculle de pomme de terre  
25 sulfosuccinylée d'un DS de 0,045 environ.

Ce mélange à l'état cru est mis en suspension dans de l'eau de sorte à obtenir un lait à 10 % de MS qui constitue également une composition conforme à l'invention.

30 Ce lait, qui contient des complexes associant les deux matières amylacées, est immédiatement traité thermiquement sur un appareil de cuisson en continu pendant 1 minute à 120°C. La colle obtenue, laquelle contient des

complexes floculés et précipités, est diluée en ligne de telle sorte que sa MS finale est ajustée à 1 %.

La colle diluée résultante conforme à l'invention, ci-après désignée " COMPOSITION A ", est alors testée comme 5 additif de masse au sein d'une pâte à base de vieux papiers présentant les caractéristiques suivantes :

concentration totale (g/l) : 14  
cendres (450°C) totales (g/l) : 3,9  
10 pH : 7,0  
dureté (°TH) : 1000  
conductivité (μs/cm) : 3500  
résistivité (ohm.cm) : 280  
charge ionique : 2,8 ml POLYDADMAC 0,001 N  
15 solubles (g/l) : 3,6  
cendres (450°C) totales (g/l) : 2,4

amidon soluble (g/l) : 0,7  
aluminium soluble (mg/l) : 1  
20

Dans un premier essai (ESSAI A1), la COMPOSITION A est introduite à raison de 4 % de matières amylacées, exprimés en sec par rapport à la teneur en matières sèches de la pâte. Le temps de contact entre la COMPOSITION A et 25 la pâte est de 5 minutes.

Dans, respectivement, un second essai (ESSAI A2) et un troisième essai (ESSAI A3), la COMPOSITION A est introduite dans la pâte à raison, respectivement, de 6 et 8 %, le temps de contact étant maintenu à 5 minutes.

30 De la même façon on prépare puis on teste pour les trois taux d'introduction et le temps de contact susmentionnés, les colles suivantes :

- COMPOSITION B : colle non conforme à l'invention dans laquelle la féculle sulfosuccinylée telle qu'utilisée dans la COMPOSITION A est remplacée par un poids identique de féculle de pomme de terre succinylée (DS  $\approx$  0,05) non sulfonée.

Cette COMPOSITION B est introduite dans la pâte à raison de 4 % (ESSAI B1), 6 % (ESSAI B2) ou 8 % (ESSAI B3),

- COMPOSITION C : colle non conforme à l'invention dans laquelle la matière amylacée anionique est une féculle de pomme de terre phosphatée. Cette colle est testée dans les ESSAIS C1, C2, et C3 en fonction de son taux d'introduction (respectivement 4, 6 et 8 %).

- COMPOSITION D : colle conforme à l'invention, identique à la COMPOSITION A si ce n'est que la matière amylacée sulfonée est un amidon de maïs sulfosuccinylé (DS  $\approx$  0,045). Cette colle est testée dans les ESSAIS D1, D2 et D3 en fonction de son taux d'introduction (respectivement 4, 6 et 8 %).

Pour chacune des COMPOSITIONS A, B, C et D et pour chacun des taux d'introduction (4,6 et 8 %) on mesure les paramètres ci-après :

- taux de fixation d'amidons ou " RA " en %,
- taux de rétention totale ou " RT " en %,
- cohésion interne des feuilles obtenues (selon test SCOTT-BOND) ou " CI " en joules/m<sup>2</sup> (J/m<sup>2</sup>)

Les paramètres de rétention totale et de cohésion interne sont par ailleurs mesurés dans le cadre d'un essai témoin (ESSAI T) dans lequel aucune matière amylacée n'a été introduite.

On obtient les résultats suivants :

	RA (%)	RT (%)	CI (J/M <sup>2</sup> )
ESSAI T	—	87,9	155
ESSAI A1*	100	89,4	255
ESSAI A2*	94	87,9	331
5 ESSAI A3*	81	86,3	362
ESSAI B1	96	87,0	249
ESSAI B2	77	85,3	324
ESSAI B3	69	83,2	355
ESSAI C1	92	87,1	251
10 ESSAI C2	69	85,2	263
ESSAI C3	63	83,4	323
ESSAI D1*	100	89,0	246
ESSAI D2*	100	88,3	307
ESSAI D3*	97	84,8	379

15 \* essai conforme à l'invention

Ces résultats montrent globalement que les COMPOSITIONS A et D conformes à l'invention, i.e. contenant une matière amylacée sulfonée, en l'occurrence 20 sulfocarboxylée, en association avec une matière amylacée cationique, sont plus performantes que des compositions dont la composante amylacée anionique n'est pas sulfonée, en particulier carboxylée (COMPOSITION B) ou phosphatée (COMPOSITION C).

25 Il est remarquable de noter que les avantages apportés par les compositions selon l'invention (amélioration des indices RA et RT et de la cohésion interne CI) se manifestent pour l'ensemble des taux d'introduction étudiés.

30 Ces compositions permettent d'atteindre et ce, même avec une pâte difficile (vieux papiers) et à des niveaux d'introduction relativement importants (6 et 8 %), des taux

de fixation en amidons et de rétention totale remarquablement élevés. Ces compositions peuvent donc être avantageusement utilisées pour améliorer les caractéristiques physiques, en particulier la cohésion interne, des papiers obtenus et ce, sans risque de pertes importantes en matières amyloacées et fibreuses au niveau des eaux sous toile.

EXEMPLE 2 :

Une colle selon l'invention (ci-après désignée 10 COMPOSITION E) est préparée dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'EXEMPLE 1 si ce n'est que 1) le mélange solide initial mis en lait puis solubilisé est composé de 50 %, en poids, d'un amidon de maïs sulfosuccinylé (DS  $\approx$  0,045) et 2) la MS de la colle est de 15 1,8 % au lieu de 1 %.

Cette colle, fortement floculée, est testée sur une pâte à base entièrement de fibres cellulosiques de récupération et présentant notamment une dureté ( $> 400^{\circ}$ TH), une conductivité ( $> 800 \mu\text{s/cm}$ ), une teneur en solubles ( $> 20\text{g/l}$ ) et une DCO ( $> 30\text{g/l}$ ) particulièrement élevées.

La COMPOSITION E est d'abord évaluée pour 4 niveaux d'introduction (4, 6, 8 et 10 % sec/sec) et 2 temps de contact (35 sec. et 5 min.) en vue de mesurer le taux de fixation en matières amyloacées.

25 Les résultats obtenus sont remarquables car dans tous les cas on obtient un taux de fixation au moins égal à 90 %.

Pour un temps de contact long (5 min.), ce taux est notamment de 99 % pour un niveau d'introduction de 4 % et 30 de 94 % pour un niveau d'introduction de 6 %. Pour un temps de contact court (35 sec.) ce taux est notamment de 95 % pour les niveaux d'introduction de 8 et 10 %.

La COMPOSITION E a ensuite été évaluée à 3 niveaux d'introduction (4,6 et 8 %) et un temps de contact long (5 min) en vue de mesurer la cohésion interne (indice SCOTT-BOND) ainsi que la résistance à l'éclatement (indice 5 MULLEN selon norme ISO 2758) du papier résultant.

Les résultats obtenus ont montré, par rapport à un papier témoin non adjuvanté de colle amylacée :

10 - une augmentation de la cohésion interne de 40 % (taux d'introduction : 4 %) à 90 % (taux d'introduction : 8 %),

- une augmentation concomitante de la résistance à l'éclatement de 25 à 48 %.

15 Par ailleurs une étude de l'influence de la COMPOSITION E sur le taux de rétention totale a donné, dans le cas présent, des résultats égaux ou légèrement inférieurs à ceux observés avec une pâte non adjuvantée de colle amylacée. Ces résultats particuliers ont été 20 jugés globalement satisfaisants [coupure] particulier de la nature de la pâte.

25 Ces résultats confirment l'intérêt des compositions selon l'invention comme moyen de traitement interne du papier, notamment en vue d'en améliorer les caractéristiques physiques. De telles compositions peuvent, en particulier, être efficacement utilisées dans des conditions difficiles (pâtes à 100 % de vieux papiers) et pour des taux d'usage relativement élevés, par exemple compris entre 4 et 10 %.

Il est ainsi possible d'envisager de supprimer, en tout ou partie, tout traitement de surfacage éventuellement mis en œuvre dans la pratique antérieure 30 pour atteindre les caractéristiques physiques du même ordre.

Une autre approche consiste à augmenter le taux de charges minérales du papier aux dépens du taux de fibres (matière première plus coûteuse que les charges) et à compenser la baisse résultante des caractéristiques physiques du papier par un apport supplémentaire d'amidons, rendu possible par la mise en œuvre de la composition selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Composition pour la fabrication de structures planes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une matière amylacée cationique et au moins une matière amylacée sulfonée, celle-ci étant de préférence choisie dans le groupe comprenant les amidons sulfocarboxylés, les amidons sulfoalcoylés et les amidons sulfoalcénylés.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière amylacée est choisie parmi les amidons monosulfocarboxylés et disulfocarboxylés.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport pondéral entre matière(s) amylacée(s) cationique(s) d'une part et matière(s) amylacée(s) sulfonée(s) d'autre part, compris entre 10 / 1 et 1 / 10, de préférence entre 10 / 1 et 1 / 5

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un mélange solide, de préférence pulvérulent, ou d'une suspension, de préférence aqueuse, contenant au moins une matière amylacée cationique granulaire et au moins une matière amylacée sulfonée granulaire.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une colle, de préférence aqueuse.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle contient des structures amylacées non solubilisées, en particulier des structures granulaires, gonflées ou non, et/ou des complexes associant la matière amylacée cationique à la matière amylacée sulfonée.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'une au moins des matières amylacées est constituée d'amidon de céréale, en particulier d'amidon de maïs.

5 8. Procédé pour la fabrication de structures planes, en particulier du papier, du carton ou de films, caractérisé en ce que l'on met en œuvre une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Procédé pour le traitement interne de structures 10 planes, en particulier du papier, caractérisé en ce que l'on met en œuvre au sein de la masse constitutive d'une telle structure et au cours de sa formation, en une ou plusieurs fois, une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, de préférence à raison d'une quantité 15 de 2 à 12 %, exprimée en poids sec total de matières amylacées cationique(s) et sulfonée(s) sur le poids sec de la masse constitutive de ladite structure.

